

ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION

Publication number: JP2000239338

Publication date: 2000-09-05

Inventor: TADA MASAKO; KASHIWAME KIYOTERU;
TSURUOKA KAORU

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- international: **C08G18/10; C08G18/40; C08G18/00; (IPC1-7):**
C08G18/10; C08G18/40

- European:

Application number: JP19990041999 19990219

Priority number(s): JP19990041999 19990219

Report a data error here

Abstract of JP2000239338

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a room temperature curing composition causing little foaming with carbon dioxide gas, having low viscosity and useful for sealant, waterproofing material, adhesive, etc., by including a polymer having a specific hydrolyzable silicon group, a specific urethane prepolymer and a curing catalyst. **SOLUTION:** The objective composition contains (A) a polymer having a hydrolyzable silicon group of the formula: SiXaR_{13-a} [R1 is a 1-20C (substituted) univalent organic group; X is OH or a hydrolyzable group; (a) is 1-3] provided that the value of (a) is 3 in at least a part of the above polymer, (B) an isocyanate-terminated urethane prepolymer produced by reacting a polyol with a polyisocyanate compound and (C) a curing catalyst. The amount of the terminal hydrolyzable group of the component A (the group X in the above formula) is preferably 0.01-5 mol based on 1 mol of the isocyanate group of the component B and the amount of the component C is preferably 0.01-5 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-239338
(P2000-239338A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	4 J 0 3 4
18/40		18/40	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-41999	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成11年2月19日(1999.2.19)	(72) 発明者	多田 雅子 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	柏女 浄照 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	鶴岡 薫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

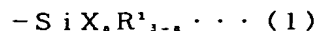
(57) 【要約】

【課題】発泡が少なく、低粘度の室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】加水分解性ケイ素基を有する重合体、低不飽和度のポリオキシアルキレンポリオールとポリイソシアネート化合物を反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、および硬化触媒からなる室温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(重合体(A))、ポリオール(a)とポリイソシアネート化合物(b)を反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(B)、および硬化触媒(C)を含有することを特徴とする室温硬化性組成物。



式(1)中、R¹は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3である。ただし、R¹が複数個存在するときは、それらのR¹は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。

【請求項2】重合体(A)に含まれる加水分解性ケイ素基のうち10%以上は式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基である、請求項1に記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】重合体(A)の主鎖がポリオキシアルキレン鎖からなり、かつポリオール(a)がポリオキシアルキレンポリオール(a₁)である、請求項1または2に記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】ポリオキシアルキレンポリオール(a₁)の水酸基当たりの分子量が500~15000、総不飽和度が0.05meq/g以下である、請求項3に記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】ポリオキシアルキレンポリオール(a₁)が、複合金属シアン化物錯体を触媒として多官能の開始剤にモノエポキシドを反応させて得られるポリオキシアルキレンポリオールである、請求項3または4に記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】重合体(A)が、数平均分子量200~10000である、請求項1、2、3、4または5に記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】重合体(A)とイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(B)の混合比が、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(B)のイソシアネート基1モルに対して重合体(A)の末端加水分解性基(一般式(1)におけるX)が0.01~5モルとなるような割合である、請求項1、2、3、4、5または6に記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリウレタン樹脂は、ゴム弾性、耐摩耗性、耐久性などの諸特性に優れており、シーリング材、

壁材、防水材、塗料、または接着剤として広く利用されている。

【0003】このようなポリウレタン樹脂は、施工方法の違いにより、末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーが、施工後大気中の水分によって硬化する一液型ポリウレタン硬化性組成物と、末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含む主剤とポリオールを含む硬化剤とを、施工時に混合して硬化させる二液型ポリウレタン硬化性組成物とに大別される。近年施工方法の簡便さから、前者の一液型ポリウレタン硬化性組成物が幅広く使用されるようになってきた。

【0004】一液型ポリウレタン硬化性組成物は湿気硬化性組成物であり、イソシアネート基が空気中の水分と反応して硬化する。しかし、イソシアネート基と水分との反応により炭酸ガスが発生し、硬化物に発泡が生じ、その性能を低下させる問題があった。

【0005】また、一液型ポリウレタン硬化性組成物の粘度が高い場合、粘度を低下させるために低分子量可塑剤を用いることが多いが、この場合、可塑剤が表面にしみ出す、いわゆるブリードアウトが生じやすい。このとき硬化物の表面に塗料が施されていると、その塗料が空気中の塵埃を付着することによって汚染されやすい問題があった。またブリードアウトは、硬化物をシーリング材や接着剤として使用した場合、被着体と硬化物との接着性を低下させる問題点もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、炭酸ガスによる発泡が少なく、かつ低粘度の一液型ポリウレタン硬化性組成物を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリウレタン一液硬化性組成物に、加水分解性ケイ素基を有する重合体を加えることにより、可塑剤を使用せずに低粘度化でき、かつ発泡の少ない室温硬化性組成物に関する下記の発明である。

【0008】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(重合体(A))、ポリオール(a)とポリイソシアネート化合物(b)を反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(B)、および硬化触媒(C)を含有することを特徴とする室温硬化性組成物。



式(1)中、R¹は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3である。ただし、R¹が複数個存在するときは、それらのR¹は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。

【0010】重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン鎖、ポリエステル鎖、ポリカーボネート鎖、ポリオレフィン鎖などが挙げられるが、本質的に主鎖がポリオキシアルキレン鎖からなることが好ましい。以下、重合体(A)のうち主鎖がポリオキシアルキレン鎖である重合体(以下重合体(D)という)について説明する。

【0011】(重合体(D))重合体(D)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627などに提案されている。

【0012】重合体(D)は以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その末端に有機基を介してまたは介さずして加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0013】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下、開始剤にモノエポキシドを反応させて製造されることが好ましい。モノエポキシドはエポキシ環を1個有する化合物であり、例えばアルキレンオキシドやグリシジルエーテル、グリシジルエステルなどが挙げられる。好ましいモノエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシドなどのアルキレンオキシドが挙げられる。プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドとエチレンオキシドの併用が好ましく、プロピレンオキシドが特に好ましい。これらモノエポキシドは2種以上の併用も可能である。

【0014】開始剤としては2~10個の活性水素を有する化合物が好ましい。ポリヒドロキシ化合物が好ましく、2~8個、特に2~4個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、シュクロースおよびこれらにアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物より低分子量のポリオールがある。また、アリルアルコールなど不飽和基を含有するモノアルコールなど1価のヒドロキシ化合物も使用できる。これらは1種単独使用でも2種以上の併用でもよい。

【0015】触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物などのアルカリ金属触媒、複合金属シアン化合物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量200~10000の分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。これより高分子量では粘度の低減効果が少ないため、好ましくない。分子量500~3000のポリオキシアルキレン重合体を使用することが特に好ましい。

【0016】本発明の加水分解性ケイ素基を有する重合

体(D)はこのようなポリオキシアルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変成して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。

【0017】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2~6が好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシスチレンおよび2種以上のモノエポキシドの共重合物が挙げられる。

10 【0018】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2~6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0019】該重合体(D)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。



式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、 X は水酸基または加水分解性基、 a は1、2または3である。ただし、 R^1 が複数個存在するときは、それらの R^1 は同じでも異なってもよく、 X が複数個存在するときは、それらの X は同じでも異なってもよい。

【0020】式(1)で表される加水分解性ケイ素基は原料ポリオキシアルキレン重合体に通常、有機基を介して導入される。すなわち、重合体(D)は式(2)で表される基を有することが好ましい。



式(2)中、 R^0 は2価の有機基、 R^1 、 X 、 a は上記に同じ。

【0021】式(1)、(2)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。 R^1 が複数個存在するときは、それらの R^1 は同じでも異なってもよい。

40 【0022】 X における加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトシキメート基などが挙げられる。

【0023】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましい X としては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロベニルオキシ基が例示できる。また X が複数個存在するときはそれらの X は同じでも異な

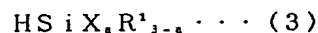
ってもよい。

【0024】aは1、2または3である。重合体(A)に含まれる加水分解性ケイ素基のうち10%以上は式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基であることが好ましい。aが3である加水分解性ケイ素基の割合がこれより少ないと硬化速度が遅くなるため好ましくない。さらには、加水分解性ケイ素基の50%以上はaが3であることがより好ましい。実質的に加水分解性ケイ素基の100%がaが3である加水分解性ケイ素基であることが最も好ましい。

【0025】重合体1分子中の加水分解性ケイ素基の数は1~8が好ましく、2~6が特に好ましい。

【0026】原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の(i)~(ii)の方法で導入できる。

【0027】(i)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



式(3)中、 R^1 、X、aは前記に同じ。

【0028】オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用

【0029】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30~150℃、好ましくは60~120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

【0030】(ii)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(4)で表される化合物を反応させる方法。



式(4)中、 R^1 、X、aは前記に同じ。 R^2 は炭素数1~17の2価炭化水素基。

【0031】上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20~200℃、好ましくは50~150℃での温度で数時間行うことが好ましい。

【0032】(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキ

レン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(5)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



式(5)中、 R^1 、 R^2 、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。

【0034】(ニ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0035】Wがメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0036】上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20~200℃、好ましくは50~150℃で数時間~数十時間行うことが好ましい。

【0037】加水分解性ケイ素基としては、式(1)中のXが炭素数4以下のアルコキシ基で、aが3であるトリアルコキシシリル基が特に好ましい。

【0038】(イソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(B))本発明において使用されるイソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(B)は、ポリオール(a)とポリイソシアネート化合物(b)とをイソシアネート基過剰の条件で反応させることによって得られることが好ましい。

【0039】ポリイソシアネート化合物の使用量は未反応物が残る量であってもよく、得られるイソシアネート基末端ウレタンブレポリマーの遊離イソシアネート基含有量は0.1~10重量%が好ましい。

【0040】ポリオール(a)としてはポリオキシアルキレンポリオール(a₁)が使用されることが好ましい。ポリオキシアルキレンポリオール(a₁)としては、水酸基当たりの分子量が500~15000、総不飽和度が0.05meq/g以下のポリオキシアルキレンポリオールが好ましい。そのようなポリオールは一般

的にセシウム触媒、ジエチル亜鉛、塩化鉄、金属ボルフィリン、複合金属シアン化物錯体などを触媒として得られる。なかでも複合金属シアン化物錯体を使用することが好ましい。KOHなどのアルカリ触媒の場合は特に高分子量体において不飽和度が高くなり好ましくない。

【0041】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび／またはアルコール錯体が特に好ましい。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）などが好ましく、錯体の製造時の取扱からグライムが特に好ましい。アルコールとしては t -ブタノール、 t -ブチルセロソルブなどが好ましい。

【0042】ポリオキシアルキレンポリオール（ a_1 ）は上記のような触媒の存在下、多官能の開始剤にモノエポキシドを反応させて製造されることが好ましい。モノエポキシドはエポキシ環を1個有する化合物であり、例えばアルキレンオキシドやグリシジルエーテル、グリシジルエステルなどが挙げられる。好ましいモノエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシドなどのアルキレンオキシドが挙げられる。プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドとエチレンオキシドの併用が好ましく、プロピレンオキシドが特に好ましい。これらモノエポキシドは2種以上の併用も可能である。

【0043】開始剤としては2～10個の活性水素を有する化合物が好ましい。ポリヒドロキシ化合物が好ましく、2～8個、特に2～4個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、シュクロースおよびこれらにアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物より低分子量のポリオールがある。これらは1種単独使用でも2種以上の併用でもよい。

【0044】ポリオキシアルキレンポリオール（ a_1 ）の水酸基当たりの分子量は500～15000が好ましい。これより低い分子量では十分な柔軟性が得られず、これより高い分子量では十分な強度が得られない。更に好ましくは2000～10000である。

【0045】ポリオキシアルキレンポリオール（ a_1 ）の総不飽和度は0.05 meq/g以下であることが好ましい。0.04 meq/g以下であることが特に好ましい。また、ポリオキシアルキレンポリオール（ a_1 ）の分子量が比較的低い場合（例えば水酸基当たりの分子量が1000～2000の場合）その総不飽和度は0.

0.3 meq/g以下であることが好ましく、0.01 meq/g以下が特に好ましい。総不飽和度がこれより高い場合には、残留タックの増大、硬化性の低下などが起こり好ましくない。

【0046】本発明におけるポリオール（ a ）は上記ポリオキシアルキレンポリオール（ a_1 ）が主として使用されるが、場合によっては他のポリオキシアルキレンポリオールと併用してもよい。

【0047】ポリイソシアネート化合物（ b ）としては、イソシアネート基を2個以上有する芳香族系、脂環族系および脂肪族系のポリイソシアネート化合物、それら2種以上の混合物、ならびに、それらを変性して得られる変性イソシアネートがある。

【0048】具体的にはたとえばトリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメチレンポリフェニレンイソシアネート（クルードMDI）、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物やそれらのブレポリマー変性体、イソシアヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体などが挙げられる。

【0049】重合体（A）およびイソシアネート基末端ウレタンブレポリマー（B）の混合比は、重合体（A）の混合比率が高くなれば高くなるほど、高い減粘効果を示し、また、発泡抑制にも優れた効果を示す。しかし、重合体（A）の混合比率が高くなると、硬化速度が低下し、硬化後の硬度も高くなってしまふ。一方、混合比率が低いと、十分な発泡抑制効果が得られにくくなる。好ましい比率としては、イソシアネート基末端ウレタンブレポリマー（B）のイソシアネート基1モルに対し重合体（A）の末端加水分解性基が0.01～5モルであり、0.3～4モルが特に好ましい。

【0050】本発明では重合体（A）およびイソシアネート基末端ウレタンブレポリマー（B）の混合物を硬化させるために硬化触媒（C）が必須である。硬化触媒（C）を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応は十分な反応速度を得にくい。硬化触媒の使用量としては、重合体（A）100重量部に対し、0.001～10重量部の範囲で使用するのがよく、0.01～5重量部使用するのが特に好ましい。硬化触媒（C）としては下記の化合物が挙げられる。アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、およびジブチルスズジラウレート等のような各種金属のカルボン酸の塩、アセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステレート錯体、各種の酸および塩基物質。

【0051】具体的には、スズビス（2-エチルヘキサノエート）、鉛ビス（2-エチルヘキサノエート）、ジアルキルスズジカルボン酸塩、および、ジブチルスズビスアセチルアセトナートなどの金属塩、有機アミン、ジブチルアミン-2-エチルヘキサノエートなどのような

アミン塩などが挙げられる。これらの触媒は単独でまたは併用して使用できる。

【0052】(室温硬化性組成物) 本発明の室温硬化性組成物は、下記の添加剤を含むことも可能である。以下、添加剤について説明する。

【0053】(充填剤) 充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体(A)とイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(B)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0054】表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径1 μ m以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3 μ mの軽質炭酸カルシウム、平均粒径1~20 μ mの重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム類、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスバルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填剤。石棉、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどの繊維状充填剤。

【0055】(チキソ性付与剤) また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミドなどが用いられる。

【0056】(老化防止剤) また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

【0057】(その他) その他、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料などが挙げられる。また、接着性付与剤としてシランカップリング剤を使用することもできる。

【0058】本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング材などに使用でき、特に硬化体自体の十分な強度と高い接着性が要求される用途に好適である。

【0059】

【実施例】以下に本発明を実施例および比較例を挙げてさらに具体的に説明するが、この説明が本発明を限定す

るものではない。例4~13で製造した混合物を用いて、硬化物を作成した実施例(例4~9)および比較例(例10~13)を以下に示す。なお、例1~3は加水分解性ケイ素基を有する重合体の製造例である。また、部とは重量部を示す。

【0060】(例1) 水酸基価換算分子量1000のポリオキシプロピレングリコールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリオキシプロピレングリコールの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た(これを重合体Pとする)。重合体Pに対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシハイドロシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に加水分解性ケイ素基としてトリメトキシシリル基を有する重合体A1を得た。トリメトキシシリル基量は、重合体A1中19重量%であった。

【0061】(例2) 水酸基価換算分子量2000のポリオキシプロピレングリコールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリオキシプロピレングリコールの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た。この重合体に対しヒドロシリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを重合開始剤である2, 2-アゾビス-2-メチルプロピオニトリルを用いて反応させ、末端に加水分解性ケイ素基としてトリメトキシシリル基を有する重合体A2を得た。トリメトキシシリル基量は、重合体A2中11重量%であった。

【0062】(例3) 重合体Pに対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシハイドロシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に加水分解性ケイ素基としてメチルジメトキシシリル基を有する重合体A3を得た。メチルジメトキシシリル基量は、重合体A3中10重量%であった。

【0063】(ポリオキシアルキレンポリオール) 分子量700のジプロピレングリコール-プロピレンオキシド付加物(ポリオールA、B)または分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物(ポリオールC、D)を開始剤として、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体を触媒として、以下のポリオキシアルキレンポリオールを得た。

【0064】ポリオールA：分子量4000、総不飽和度0.026のポリオキシプロピレングリコール、ポリオールB：分子量10000、総不飽和度0.034のポリオキシプロピレングリコール、ポリオールC：分子量5000、総不飽和度0.021のポリオキシプロピレントリオール、ポリオールD：分子量10000、総不飽和度0.02

11

9のポリオキシプロピレントリオール。

【0065】分子量700のジプロピレングリコール-
プロピレンオキシド付加物（ポリオールE）または分子
量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物
（ポリオールF）を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバ
ルテート-*t*-ブタノール錯体を触媒として以下のポリ
オキシアルキレンポリオールを得た。

【0066】ポリオールE：分子量4000、総不飽和
度0.006のポリオキシプロピレジオール、
ポリオールF：分子量5000、総不飽和度0.005 10
のポリオキシプロピレントリオール。

【0067】分子量700のジプロピレングリコール-
プロピレンオキシド付加物（ポリオールG）または分子
量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物
（ポリオールH）を開始剤として水酸化カリウムを触媒
として以下のポリオキシプロピレンポリオールを得た。

【0068】ポリオールG：分子量4000、総不飽和
度0.124のポリオキシプロピレジオール、
ポリオールH：分子量5000、総不飽和度0.082
のポリオキシプロピレントリオール。

【0069】（例4～13）ポリオールA～Hのうち表
1に示すポリオールを表1に示す部、およびMDI（商
品名：ミリオネートMT、日本ポリウレタン工業（株）
製品）を表1に示す部に加え、反応容器中で80℃で表1
に示す反応時間（単位：時間）反応させて、遊離イソシア
ネート基含有量（NCO含量）が表1に示すような重
量%のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得
た。このウレタンプレポリマー100部に対し、重合体＊

12

＊A1～A4のうち表1に示す重合体を表1に示す部、お
よびジブチルスズビスアセチルアセトナート0.2部を
加えて混合し、均質な一液硬化性組成物を得た。例4～
13で得られた各硬化性組成物について下記の試験を行
った。結果を表2～3に示す。

【0070】＜溶液粘度＞各硬化性組成物についてEL
型粘度計を用いて、20℃における粘度を測定した。

【0071】＜硬化速度＞直径6cmの円筒形のカップ
中に1cmの厚みとなるように硬化性組成物を流し込み、
20℃で65%湿度の雰囲気下に3日間および7日間放
置した。その後JIS-K6301に準拠したC型硬
度計を用いて、それぞれ表面硬度を測定し、その経時変
化をみた。

【0072】＜非発泡性＞直径6cmの円筒形のカップ
中に1cmの厚みとなるように硬化性組成物を流し込
み、20℃で65%湿度の雰囲気下に10日間放置し
た。得られた硬化組成物の発泡の度合いを外観から評価
した。なお、表中の記号は、◎：発泡なし、○：ごくわ
ずかに発泡、△：発泡がみられるが使用可能な範囲内、
×：発泡が顕著で使用不可とする。

【0073】表2、3中、「重合体末端基」欄の「T
M」はトリメトキシシリル基、「DM」はメチルジメト
キシシリル基を示す。「SiOR/NCO比」とは
「（重合体の末端加水分解性基のモル数）／（イソシア
ネート基末端ウレタンプレポリマーのイソシアネート基
のモル数）」を示す。

【0074】

【表1】

		例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13
ポリ オール （部）	A	67		67					67	67	67
	B		39		39						
	C	33		33		100			33	33	33
	D		61		61						
	E						77				
	F						23				
	G							28			
	H							72			
	MDI（部）	12	9	12	9	20	12	13	12	12	12
	反応時間 （時間）	6	6	6	6	7	7	7	6	6	6
重合体 （部）	NCO 含量 （重量%）	1.65	1.67	1.65	1.67	3.43	1.69	1.62	1.65	1.65	1.65
		A1 11	A1 11	A2 11	A2 11	A1 11	A1 11	A1 11	なし 50	A1 11	A3 11

【0075】

【表2】

	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9
重合体	A 1	A 1	A 2	A 2	A 1	A 1
重合体末端基	TM	TM	TM	TM	TM	TM
SIOR/NCO 比	1.72	1.67	0.82	0.82	0.82	1.67
粘度 (cP)	37410	29760	47770	38000	26400	49530
硬 3 日後	27	37	23	25	51	33
度 7 日後	78	69	74	63	67	78
非発泡性	◎	◎	◎	◎	○	◎

【0076】

【表3】

	例 10	例 11	例 12	例 13
重合体	A 1	なし	A 1	A 3
重合体末端基	TM		TM	DM
SIOR/NCO 比	1.72		7.69	1.12
粘度 (cP)	46340	62100	18200	31250
硬 3 日後	5	32	0	0
度 7 日後	58	72	13	7
非発泡性	◎	×	◎	△

(8)

特開2000-239338

*【0077】

【発明の効果】本発明の室温硬化性組成物は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーに加水分解性ケイ素基を有する化合物を混合することにより、可塑剤のようにブリードアウトを起こす可能性もなく、高い減粘効果を示し、また、発泡抑制にも優れた効果を示した。

10

20

*

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 BA03 DA01 DA10 DB04 DC50
 DG02 DG32 HA01 HA02 HA07
 HA11 HC01 HC12 HC22 HC71
 HD07 HD08 HD15 JA01 JA42
 KA01 KB04 KC16 KC17 KD12
 KE01 KE02 QA05 QA07 QC10
 RA08